

Способ разложения сероводорода и/или меркаптанов

- 5 Изобретение относится к области газо- и нефтепереработки, а именно к способам разложения и утилизации сероводорода и меркаптанов (тиолов), и может применяться для производства водорода и серы из сероводорода, а также для очистки газовых смесей от сероводорода и меркаптанов.
- 10 Сероводород является основным побочным продуктом нефтепереработки и гидрометаллургии, в больших количествах (до 50%) содержится в газоконденсатных месторождениях природного газа, является основным продуктом разложения многих минеральных и органических веществ. Одновременно с этим, сероводород является
- 15 сильным токсическим ядом, вызывающим отравление живых организмов. Поэтому отходящие газы всех промышленных производств должны быть тщательно очищены от сероводорода. В то же время, сероводород может быть исходным сырьем для производства ценного химического продукта – водорода.
- 20 Меркаптаны являются побочными продуктами разложения минеральных и органических веществ, присутствуют в виде примесей в газообразных продуктах нефтепереработки, в значительных количествах могут присутствовать в газоконденсатных месторождениях природного газа. Меркаптаны являются токсичными веществами с очень неприятным
- 25 запахом, поэтому отходящие газы промышленных производств должны быть тщательно очищены от меркаптанов. В то же время, меркаптаны нашли широкое применение в качестве одорантов бытовых газов, где они используются для обнаружения их утечки. Наличие меркаптанов в углеводородных газах приводит к дезактивации катализаторов конверсии
- 30 этих газов в ценные продукты, поэтому данные газы тоже должны быть тщательно очищены от меркаптанов.

Прямое термическое разложение сероводорода на водород и серу по реакции:



является сильно эндотермическим процессом и может с заметной скоростью протекать лишь при высоких температурах. Известен способ термического разложения сероводорода на водород и серу включающий пропускание сероводородсодержащего газа через реакционную зону при температуре 850-1600⁰С, где происходит разложение H₂S на водород и серу, и последующее охлаждение указанного газа до температуры 110-150⁰С для конденсации образовавшейся серы (US 4302434, C01B 17/04, 24.11.81).

Недостатками известного способа являются: высокая температура, требуемая для достижения высокой степени разложения сероводорода; высокое потребление энергии на осуществление реакции и компенсацию возможных теплотерь; возможность снижения степени разложения сероводорода за счет обратного взаимодействия водорода и серы при охлаждении газа; невозможность применения способа для переработки газов, содержащих углеводороды и другие примеси, которые могут подвергаться пиролизу при высокой температуре; низкая эффективность процесса при снижении концентрации сероводорода в исходном сероводородсодержащем газе; необходимость применения специальных дорогостоящих конструкционных материалов с повышенной термостойкостью для оформления высокотемпературной реакционной зоны. Кроме того, проведение реакции разложения сероводорода при высокой температуре приводит к образованию газообразной серы, состоящей из энергонасыщенных молекул S₂. Последнее обстоятельство неблагоприятно сказывается на общей термодинамике всего процесса, поскольку известно, что получение менее энергонасыщенных продуктов в конденсированном (жидком или твердом) состоянии благоприятствует смещению равновесия реакции в сторону образования продуктов реакции.

Однако использование катализаторов позволяет направить реакцию (1) по новому маршруту, что может существенно понизить температуру реакции (1).

Именно эта возможность заложена в изобретении (RU 2216506, C01B 17/04, 20.11.2003), в котором сероводородсодержащий газ пропускают через слой твердого материала, способного разлагать

сероводород по реакции (1) при температуре ниже 200°C, а регенерацию производят путем пропускания регенерирующего газа, не содержащего сероводород с температурой не выше 350°C. Этот способ выбран в качестве прототипа.

- 5 Недостатком известного способа является необходимость частой регенерации твердого материала, способного разлагать сероводород, поскольку образующаяся по реакции (1) сера накапливается на его поверхности и блокирует центры активации сероводорода.

Изобретение решает задачу разработки более эффективного
10 способа разложения сероводорода и /или меркаптансодержащих газов, не требующего частой регенерации твердого материала (катализатора).

Задача решается тем, что твердый материал (катализатор) помещают в слой жидкости, способной растворять образующуюся на поверхности катализатора промежуточные продукты реакции (1) и /или
15 серу.

Способ осуществляют следующим образом.

Сероводородсодержащий газ с исходной температурой ниже 200°C пропускают через слой твердого материала (катализатора), обладающего способностью диссоциативно хемосорбировать
20 сероводород в этой области температур. При этом происходит сопряженная хемосорбция сероводорода с образованием газообразного водорода и серосодержащих промежуточных продуктов хемосорбции на поверхности твердого катализатора. Твердый катализатор помещают в слой жидкости, способной растворять образующуюся на поверхности
25 катализатора промежуточные продукты реакции (1) и/или серу. Поэтому поверхностные продукты разложения сероводорода переходят в раствор с образованием либо растворенной, либо коллоидной, либо твердой элементарной серы. Выходящий из слоя твердого катализатора водородсодержащий газ направляют на выделение продуктового
30 водорода или используют каким-либо другим способом. Аналогично протекает реакция разложения меркаптанов, только продуктом реакции являются соответствующий углеводород и элементарная сера.

По мере заполнения поверхности катализатора хемосорбированными соединениями серы до такого уровня, когда

начинается блокировка активных центров диссоциативной хемосорбции сероводорода, катализатор нагревают до температуры кипения жидкости или ниже, но достаточной для того, чтобы удалить поверхностные соединения элементарной серы. В случае если растворимость
5 поверхностных соединений серы недостаточна для реактивации катализатора, жидкое вещество заменяют на другой растворитель, который хорошо растворяет поверхностные соединения серы и/или элементарную серу. Затем вновь катализатор погружают в слой исходного жидкого вещества и вновь подают исходную газовую смесь.

10 В качестве жидкого вещества может быть использовано любое из перечисленных ниже классов веществ и/или сочетание двух или более жидких веществ в любом соотношении: неполярные, например, углеводороды, CS_2 , и т.д.; полярные, например, вода, кислоты органические и неорганические, растворы щелочей, олефиновые,
15 диеновые, ацетиленовые, нафтеновые и ароматические углеводороды, растворы солей органических и неорганических кислот, азот-, кислород-, халькоген-, галогенсодержащие соединения и растворы их солей, и т.д., а также растворы поверхностно-активных веществ.

Основным преимуществом предлагаемого способа является
20 возможность разложения сероводорода или меркаптанов при низкой температуре, например, комнатной, при этом образующаяся сера не накапливается на поверхности катализатора, а переходит в объем жидкости, где, в зависимости от природы жидкости, сера может существовать в виде твердого вещества, коллоида или растворенного
25 вещества. Таким образом, освобождается поверхность катализатора и происходит регенерация активного компонента.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Переработке подвергают природный газ, содержащий 3 об. % сероводорода, а также азот, углекислый газ и пары воды.
30 Указанный газ пропускают при температуре $75^{\circ}C$ через слой гранулированного графитоподобного углеродного материала (US 4978649, C01B 31/10, 18.12.90), который помещают в слой бензола. Выходящий из слоя указанного материала газ содержит водород в концентрации до 3%, а также азот, углекислый газ и пары воды,

сероводород отсутствует. Образующиеся на поверхности катализатора промежуточные соединения растворяются в бензоле, в результате чего образуется элементарная сера S_8 . Поскольку сера плохо растворяется в бензоле, она всплывает на поверхность жидкого бензола и может быть удалена известными способами.

Пример 2. Переработке подвергают газ, содержащий 5 об.% сероводорода, а также азот, кислород и смесь легких углеводородов. Указанный газ пропускают при температуре 150°C через слой дисульфида молибдена MoS_2 , который помещают в слой жидкого дизельного топлива. Выходящий из слоя указанного материала газ содержит водород в количестве 5 об.%, а также азот, кислород и смесь легких углеводородов, сероводород отсутствует. Промежуточные продукты реакции (1) растворяются в дизельном топливе, переходят с поверхности катализатора в раствор и образуют элементарную серу, которая плохо растворяется в дизельном топливе, поэтому сера накапливается на поверхности жидкого дизельного топлива.

Пример 3. Переработке подвергают природный газ, содержащий 40 % сероводорода. Указанный газ пропускают при температуре 40°C через слой хемосорбционно-каталитического материала - сульфид кобальта Co_xS_y , нанесенный на силикагель. Данный хемосорбент – катализатор помещают в слой раствора, содержащей 10 % диэтаноламина в воде. Выходящий из слоя сульфидного катализатора природный газ содержит до 40 % водорода, сероводород отсутствует. Поверхностные промежуточные соединения реакции (1) и образующаяся элементарная сера хорошо растворяются в данном растворе. По мере насыщения раствора серой, образующаяся элементарная сера всплывает на поверхность раствора и может быть удалена известными способами.

Пример 4. Переработке подвергают газ, состоящий из смеси синтез-газа ($\text{CO}+\text{H}_2$) и 1 % сероводорода. Указанный газ пропускают при комнатной температуре через слой сульфидного катализатора состава $\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{S}_z$, нанесенного на оксид алюминия. Данный катализатор помещают в слой раствора, содержащей 5 % моноэтаноламина в воде. На выходе из слоя указанного материала перерабатываемый газ

содержит СО и водород, сероводород отсутствует. Выходящий из слоя сульфидного катализатора синтез-газ содержит СО и водород, сероводород отсутствует. Поверхностные промежуточные соединения реакции (1) и образующаяся элементарная сера хорошо растворяются в
5 данном растворе. По мере насыщения раствора серой, образующаяся элементарная сера всплывает на поверхность раствора и может быть удалена известными способами.

Пример 5. Переработке подвергают природный газ, содержащий метан, 5 об.% сероводорода и 0.3 об.% метилмеркаптана (метантиола).
10 Указанный газ пропускают при комнатной температуре через слой сульфидного катализатора состава $Co_xMo_yS_z$, нанесенного на пористый носитель - оксид алюминия. Данный катализатор помещают в слой концентрированного аммиака. На выходе из слоя указанного материала перерабатываемый газ содержит метан и водород, сероводород и
15 метантиол отсутствуют. Поверхностные промежуточные соединения реакции (1) хорошо растворяются в данном растворе, но образующаяся сера плохо растворяется в данной жидкости, поэтому образующаяся элементарная сера всплывает на поверхность концентрированного аммиака и может быть удалена известными способами.

20 **Пример 6.** Переработке подвергают воду, насыщенную сероводородом. Насыщенный водный раствор сероводорода пропускают через слой графитоподобного углеродного материала при температуре 20°C. На выходе из слоя данного материала сероводород отсутствует, а в газовой фазе появляется водород. Поскольку промежуточные
25 соединения реакции (1) плохо растворимы в воде, а элементарная сера практически нерастворима, то сера накапливается на поверхности графитоподобного углеродного материала, поэтому через 40 мин. накопившаяся сера начинает блокировать активную поверхность углеродного материала и на выходе появляется сероводород. Поэтому
30 подачу насыщенного сероводородом водного раствора прекращают и слой графитоподобного материала помещают в слой жидкого гидразингидрата при комнатной температуре. Поверхностные промежуточные соединения реакции (1) и образующаяся элементарная сера хорошо растворяются в жидком гидразингидрате, поэтому через 5

мин. гидразингидрат сливают и начинают вновь подавать насыщенный водный раствор сероводорода. После насыщения поверхности графитоподобного материала серой его вновь помещают в слой гидразингидрата. Такие операции сочетания хемосорбционно-
5 каталитической стадии со стадией реактивации катализатора повторяют многократно без уменьшения емкости углеродного материала.

Пример 7. Переработке подвергают этиловый спирт, насыщенный этилмеркаптаном (этантиолом). Указанный жидкий раствор пропускают через слой сульфидного катализатора $(\text{Ni,W})/\text{Al}_2\text{O}_3$ при комнатной
10 температуре. На выходе из слоя данного катализатора этилмеркаптан отсутствует, в газовой фазе появляется этан. Поскольку растворимость промежуточных соединений реакции (1) и серы в этиловом спирте ограничена, то через 2 ч. после начала реакции подачу насыщенного раствора этилмеркаптана в этаноле прекращают и катализатор
15 помещают в слой жидкого сероуглерода CS_2 . Поверхностные промежуточные соединения реакции (1) и образующаяся элементарная сера хорошо растворяются в жидком сероуглероде, поэтому они переходят в раствор, освобождая центры активации этилмеркаптана. Через 10 мин сероуглерод сливают и начинают вновь подавать этиловый
20 спирт, насыщенный этилмеркаптаном. Такие операции сочетания хемосорбционно – каталитической стадии со стадией реактивации катализатора повторяют многократно без уменьшения емкости катализатора.

Как видно из приведенных примеров предлагаемый способ
25 позволяет разлагать сероводород и/или меркаптаны при низкой температуре, например, при комнатной, при этом образующаяся сера не накапливается на поверхности катализатора, а переходит в объем жидкости, где, в зависимости от природы жидкости, сера может существовать в виде твердого вещества, коллоида или растворенного
30 вещества. Таким образом, освобождается поверхность катализатора и происходит регенерация активного компонента. Таким образом, предлагаемый способ не требует частой реактивации и регенерации используемого твердого материала (катализатора).

Формула изобретения

- Способ разложения сероводорода и/или меркаптанов, включающий пропускание сероводород и/или меркаптансодержащего газа при температуре ниже 200°C через слой твердого материала, способного разлагать сероводород или меркаптаны с выделением водорода или углеводородов и образованием серосодержащих соединений на поверхности материала, **отличающийся** тем, что твердый материал помещают в слой жидкого вещества.